

RECORDING MEDIUM**Publication number:** JP2000343813**Publication date:** 2000-12-12**Inventor:** SANO YUKARI; ONISHI HIROYUKI; SUGIYAMA
ATSUSHI; ISHIKAWA TAKAYUKI; KUBOTA
NOBUHIRO; YOSHIMOTO TAKESHI; IWAMOTO
KIYOSHI**Applicant:** SEIKO EPSON CORP; TOMOEGAWA PAPER CO LTD**Classification:****- international:** **B41J2/01; B05D5/04; B41M5/00; B41M5/50;
B41M5/52; B41J2/01; B05D5/04; B41M5/00;
B41M5/50; (IPC1-7): B41M5/00; B05D5/04; B41J2/01****- European:****Application number:** JP19990161409 19990608**Priority number(s):** JP19990161409 19990608

Report a data error here

Abstract of JP2000343813

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a medium of high printing density, superior light fastness and good resistance to humidity and resistance to water by containing three components, namely a water-soluble magnesium salt, a specified N-vinylacrylic amidine copolymer and a polyamide resin in an ink acceptive layer. **SOLUTION:** A 10-20 wt.% water-soluble magnesium salt is contained in an ink acceptive layer. The suitable amount of the water-soluble magnesium salt to the polyamide resin is in the range of 3:2-1:3. The N-vinyl acrylic amidine copolymer contained in the ink acceptive layer is of the unit structure represented by formulas I-V [In the formulas, R1 represents H or -CH₃, R2 represents H or -CH_nH_{2n+1} (n represents 1-4) and R3 represents COOM or the like (M represents a cation.)], and molecular percentages contained in N-vinyl acrylic amide copolymer are respectively 60.0-80.0 mol.% in formula I, 5.0-15.0 mol.% in formula II, 10.0-20.0 mol.% in formula III, 10.0-20.0 mol.% in formula IV and 0-5.0 mol.% in formula V.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-343813

(P2000-343813A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04	2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 D 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-161409

(22) 出願日 平成11年6月8日 (1999.6.8)

(71) 出願人 000007369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 佐野 ゆかり

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100099195

弁理士 宮越 典明

最終頁に続く

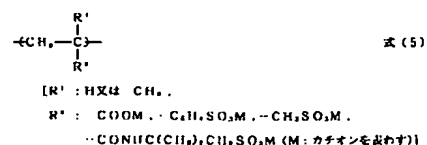
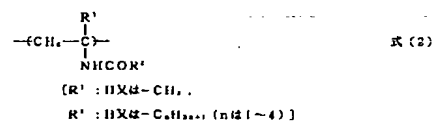
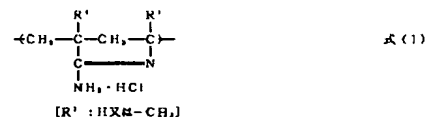
(54) 【発明の名称】 記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 印字濃度が高く、優れた耐光性を有すると同時に、十分に良好な耐湿性、耐水性も有する記録媒体を提供すること。

【解決手段】 基材上の少なくとも片面にインク受容層を設けてなる記録媒体において、該インク受容層が、水溶性マグネシウム塩、下記の式(1)~(5)で示される繰り返し単位構造であって、それぞれ、式(1) 40.0~85.0モル%、式(2) 5.0~25.0モル%、式(3) 5.0~25.0モル%、式(4) 5.0~20.0モル%、式(5) 0~10.0モル%のモル率で含有するN-ビニルアクリルアミジン系共重合体およびポリアミン系樹脂の3成分を含有していることを特徴とする記録媒体。

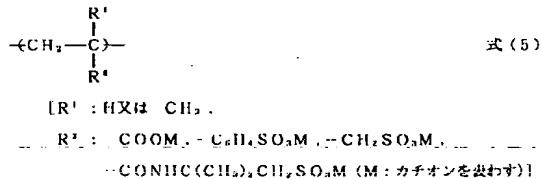
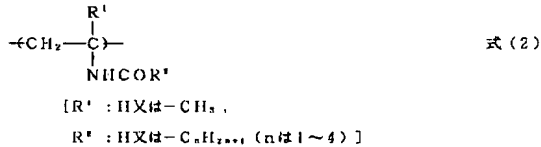
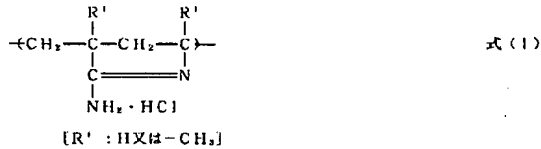
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上の少なくとも片面にインク受容層を設けてなる記録媒体において、該インク受容層が、水溶性マグネシウム塩、下記の式(1)～(5)で示される繰り返し単位構造であって、それぞれ、式(1) 40.0～85.0モル％、式(2) 5.0～25.0モル％、式(3) 5.0～25.0モル％、式(4) 5.0～20.0モル％、式(5) 0～10.0モル％のモル率で含有するN-ビニルアクリルアミジン系共重合体およびポリアミン系樹脂の3成分を含有していることを特徴とする記録媒体。

【化1】



【請求項2】 前記インク受容層に含有される水溶性マグネシウム塩、N-ビニルアクリルアミジン系共重合体、ポリアミン系樹脂の量が、それぞれ、1.0～40.0重量％、0.50～20.0重量％、0.50～20.0重量％の固形分比率であることを特徴とする請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記N-ビニルアクリルアミジン系共重合体と前記ポリアミン系樹脂の固形分比率が、1 : 5～10 : 1であることを特徴とする請求項1又は2に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記ポリアミン系樹脂が、2級アミン・エピハロヒドリン重合体、ハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム重合体、ジアリルアミン・アクリルアミド共重合体の少なくとも1成分であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項5】 前記水溶性マグネシウム塩が、ハロゲン化マグネシウムであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項6】 前記水溶性マグネシウム塩が、硫酸マグネシウムであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項7】 前記水溶性マグネシウム塩が、チオシアン酸マグネシウムであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項8】 前記水溶性マグネシウム塩が、有機酸のマグネシウム塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印字濃度が高く、優れた耐光性、耐湿性、耐水性を有する記録媒体、特に、インクジェット方式による記録に好適な記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクを用いた記録方法として、インクジェット方式による記録が実用化されてきている。インクジェット方式による記録は、騒音が少ないこと、高速記録が可能であること、普通紙が使用できることなどから急速に普及してきている。インクジェット方式により記録媒体上にインクが施されると、その溶媒成分が記録媒体にしみ込むか又は蒸発することで、色材成分が記録媒体上に沈着し、文字又は画像が現れる。得られた画像には種々の性能が要求される。それらの要求されている性能の中でも、耐光性に関して、その性能を改善するための提案が多数なされている。文字又は画像の耐光性を改善させる手法として、インク自体に耐光性を付与する手法と記録媒体において耐光性を付与する手法との2通りがある。

【0003】記録媒体に耐光性を付与する手法としては、従来、以下のような手法が提案されている。即ち、ジチオカルバミン酸塩、チウラム塩、チオシアン酸エステル、チオシアン酸塩、ヒンダードアミン等の退色防止剤、ベンゾフェノン系、サリチル酸フェニル系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系等の紫外線吸収剤、の一種以上を適当な溶媒に溶解した溶液を用いて、浸漬法やスプレー法によりインク受容層に耐光性を付与する手法、あるいは、インク受容層を形成する原料に上記退色防止剤、紫外線吸収剤を予め混合しておく手法等が提案されている。

【0004】また、記録媒体上の染料と反応させて、染料を耐光性化することにより記録媒体の耐光性を改善するために、記録媒体にリタングステン酸、リンモリブデン酸、塩化第二クロム等を使用することも提案されている。(特開昭57-87987号公報)

【0005】また、本発明者らは、先の出願(特願平10

ー206584号)において、記録媒体中に水溶性マグネシウム塩とカチオン性樹脂とが同時に存在するようにして、その記録媒体に良好な耐光性を付与することができることを提案している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来公知の記録媒体に耐光性を付与する手法は、必ずしも十分にその効果をあげてはいないし、また、耐湿性、耐水性においてはむしろ低下する場合すらあった。また、本発明者らの先の提案においては、記録媒体に良好な耐光性を付与することができたが、耐湿性、耐水性の点では、十分に満足が行くものとまでは行かなかった。

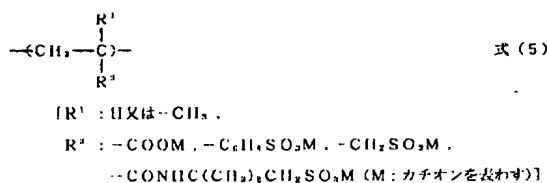
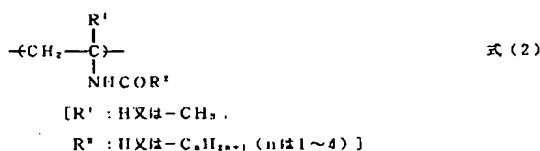
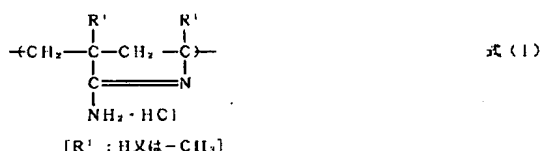
【0007】そこで、本発明者らは、記録媒体に十分な耐光性を付与することができると同時に、耐湿性、耐水性の点でも十分に良好な効果が得られるような手法について種々研究していたところ、記録媒体中において水溶性マグネシウム塩と特定のN-ビニルアクリルアミジン系共重合体とポリアミン系樹脂との3成分が同時に存在するようにした時に、その記録媒体が良好な耐光性を有すると同時に耐湿性、耐水性の点でも十分に満足が行くものが得られることを見いだしたものである。本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであって、その目的とするところは、印字濃度が高く、優れた耐光性を有すると同時に、十分に良好な耐湿性、耐水性も有する記録媒体を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る記録媒体は、「基材上の少なくとも片面にインク受容層を設けられる記録媒体において、該インク受容層が、水溶性マグネシウム塩、下記の式(1)～(5)で示される繰り返し単位構造であって、それぞれ、下記に示す式(1)40.0～85.0モル％、式(2)5.0～25.0モル％、式(3)5.0～25.0モル％、式(4)5.0～20.0モル％、式(5)0～10.0モル％のモル率で含有するN-ビニルアクリルアミジン系共重合体およびポリアミン系樹脂の3成分を含有していることを特徴とする記録媒体。」(請求項1)を要旨(発明を特定する事項)とする。

【0009】

【化2】



【0010】そして、本発明に係る前記記録媒体において、さらに、

- ・前記インク受容層に含有される水溶性マグネシウム塩、N-ビニルアクリルアミジン系共重合体、ポリアミン系樹脂の量が、それぞれ、1.0～40.0重量％、0.50～20.0重量％、0.50～20.0重量％の固形分比率であること(請求項2)、
- ・前記N-ビニルアクリルアミジン系共重合体と前記ポリアミン系樹脂の固形分比率が、1:5～10:1であること(請求項3)、
- ・前記ポリアミン系樹脂が、2級アミン・エビハロヒドリン重合体、ハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム重合体、ジアリルアミン・アクリルアミド共重合体の少なくとも1成分であること(請求項4)、
- ・水溶性マグネシウム塩が、ハロゲン化マグネシウムであること(請求項5)、
- ・水溶性マグネシウム塩が、硫酸マグネシウムであること(請求項6)、
- ・水溶性マグネシウム塩が、チオシアン酸マグネシウムであること(請求項7)、
- ・水溶性マグネシウム塩が、有機酸のマグネシウム塩であること(請求項8)、

を特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る記録媒体は、そのイ

ンク受容層において、水溶性マグネシウム塩と特定のN-ビニルアクリルアミジン系共重合体とポリアミン系樹脂との3成分が同時に存在することによって、印字濃度が高く、優れた耐光性、耐湿性、耐水性を備えることができたことを特徴とするものである。

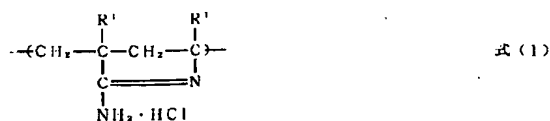
【0012】本発明に係る記録媒体は、基材上の少なくとも片面に、インク受容層のみ又はインク受容層上に更に耐光性を向上させるために紫外線吸収層を積層しても良いし、また、光沢感を出すために光沢層を積層しても良い。インク受容層は、単一の層からなるものでも公知の複層構造からなるものでも良い。

【0013】インク受容層に含有される水溶性マグネシウム塩としては、塩化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、チオシアン酸マグネシウムのような無機酸の塩や、酢酸マグネシウムのような種々の有機酸の塩等が挙げられる。インク受容層に含有される水溶性マグネシウム塩の量は、1~40重量%、好ましくは10~20重量%、となるような量である。また、水溶性マグネシウム塩の量が、ポリアミン系樹脂に対して、4:1~1:4、好ましくは3:2~1:3となるような範囲が好適である。インク受容層に含有される水溶性マグネシウム塩の量が、上記の範囲以外の場合には、目的とする特性が得られにくい。

【0014】インク受容層に含有されるN-ビニルアクリルアミジン系共重合体は、下記の式(1)~(5)で示される繰り返し単位構造であって、それぞれ、式(1)40.0~85.0モル%、好ましくは60.0~80.0モル%、式(2)5.0~25.0モル%、好ましくは5.0~15.0モル%、式(3)5.0~25.0モル%、好ましくは10.0~20.0モル%、式(4)5.0~20.0モル%、好ましくは10.0~20.0モル%、式(5)0~10.0モル%、好ましくは0~5.0モル%のモル率で含有するN-ビニルアクリルアミジン系共重合体である。

【0015】

【化3】



[R¹: H又は-CH₃]



[R¹: H又は-CH₃]

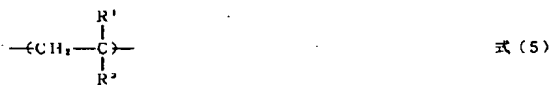
R²: H又は-C_nH_{2n+1} (nは1~4)]



[R¹: H又は-CH₃]



[R¹: H又は-CH₃]



[R¹: H又は-CH₃]

R²: -COOM、-C_nH_{2n+1}SO₃M、-CH₂SO₃M、

CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃M (M: カチオンを表す)]

【0016】インク受容層に含有される上記N-ビニルアクリルアミジン系共重合体は、一般的に1級アミノ基又は置換反応により1級アミノ基が生成しうる置換アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマーとアクリロニトリル等のニトリル類との共重合体を合成し、更に該重合体中のシアノ基と1級アミノ基とを反応させてアミジン化することにより得ることができる。

【0017】該共重合体において、かかる化合物に由来する置換アミノ基は、加水分解あるいは加アルコール分解により容易に1級アミノ基に置換される。さらにこの1級アミノ基は、隣接したシアノ基と反応してアミジン化する。該化合物としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等が例示される。

【0018】本発明で好適なエチレン系不飽和モノマーとニトリル類との共重合モル比率は、N-ビニルアクリルアミジン系共重合体中にアミジン単位が多く占めることがインク定着性、耐水性に良好であるという観点から、アミジン化がより多く進行する条件として40:60~60:40が特に好ましい。エチレン系不飽和モノマーとニトリル類との共重合の方法としては、通常のラジカル重合法が用いられ、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等を用いることができる。溶媒中では、原料モノマー濃度が、好ましくは、20.0~60.0重量%の範囲で重合が行われる。この場合の重合開始剤としては、一般的なラジカル重合開始剤を用いることができるが、その中でもアゾ化

合物が好ましく、2,2'-アゾビス-2-アミノプロパン塩酸塩等が挙げられる。

【0019】また、重合反応は、一般的に不活性ガス気流下、30～100℃の温度で実施される。得られた重合体は、脱溶媒・乾燥後、アミジン化反応に使用するが、反応生成物の状態のまま希釈し、溶液状、懸濁状でアミジン化反応させることも可能である。アミジン化反応は、エチレン系不飽和モノマーとして前記したN-ビニルアミド化合物を用いた場合には、共重合体の置換アミノ基を1級アミノ基に置換し、次いで生成した1級アミノ基と隣接するシアノ基を反応させてアミジン構造を生成させ、本発明に用いるN-ビニルアクリルアミジン系共重合体を製造することができる。その際、最も好適なのは、該重合体を強酸又は強塩基の存在下、水又はアルコール溶液中で加熱し、1段階でアミジン構造を生成させる。該反応の具体的な条件としては、例えば、共重合体中に含まれる置換アミノ基の1.0～3.0倍当量の強酸、好ましくは、塩酸を加え、90～120℃の温度で0.5～50時間加熱することによりアミジン単位を有するカチオン性高分子を合成することができる。

【0020】本発明に用いられるN-ビニルアクリルアミジン系共重合体は、前述の方法によりN-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとを共重合させ、生成した共重合体を通常、水懸濁液として塩酸存在下で加熱して置換アミノ基と隣接するシアノ基からアミジン単位を形成させることにより合成される。なお、式(5)の繰り返し単位は、前記共重合体の合成に使用するモノマー成分に混在する成分が共重合することにより形成されるものである。また、該共重合体の重合時に、式(5)を形成するモノマー成分やその他の共重合可能なビニル系モノマー成分を、前記式(1)～式(5)の共重合体の組成割合を阻害しない範囲で用いて、共重合体とすることもできる。本発明で用いるN-ビニルアクリルアミジン系共重合体は、前記の繰り返し単位構造及びモル比率を有してなるものであり、共重合体合成の際に使用するN-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比率（合成仕込み比率）、アミジン化条件を選択することにより、適当な繰り返し単位構造及びモル比率に調整することが可能である。

【0021】また、インク受容層に含有される上記N-ビニルアクリルアミジン系共重合体の量は、インク受容層全体の0.5～20重量%、特に5.0～15重量%、となるように塗設されることがより好適である。インク受容層への上記N-ビニルアクリルアミジン系共重合体の含有量が、上記の範囲以外の場合には、目的とする特性を得ることが難しい。

【0022】本発明のインク受容層に含有されるポリアミン系樹脂は、アミジン構造を有しないものを言い、分子中のアミノ基は第1級～第4級のいずれでもよい。具体例としては、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム

ハライド、ポリジアクリルジメチルアンモニウムハライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリエチレンジアミン、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピハロヒドリン変性ポリアルキルアミン、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリエチレンジアミン第4級アンモニウム塩類等が挙げられる。この中で、本発明では、2級アミンとエピハロヒドリンの重合体であるエピハロヒドリン変性ポリアルキルアミン、ハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム重合体、ジアリルアミンとアクリルアミドの共重合体の少なくとも1成分を使用することが最も好適である。

【0023】2級アミン・エピハロヒドリン重合体は、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級アミンとエピクロロヒドリン、エピブクロヒドリン等のエピハロヒドリンを直接混合、加熱し、付加重合することによって合成することができる。ハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム重合体は、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドあるいはジエチルジアリルアンモニウムブロマイド等のハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウムの水溶液を不活性ガス気流下で、2,2'-アゾビス-2-アミノプロパン塩酸塩等のラジカル重合開始剤を使用して加熱する一般的な重合によって合成することができる。ジアリルアミンとアクリルアミドの共重合体は、ジアリルアミン塩酸塩水溶液とアクリルアミドを不活性ガス気流下で、2,2'-アゾビス-2-アミノプロパン塩酸塩等のラジカル重合開始剤を使用して加熱する一般的な重合によって合成することができる。

【0024】本発明では、前記のようにして合成したポリアミン系樹脂をインク受容層の1成分として使用することになる。インク受容層に含有される上記ポリアミン系樹脂の量は、0.25～20.0重量%、好ましくは5.0～15.0重量%、となるように塗設されることがより好適である。インク受容層への上記ポリアミン系樹脂の含有量が、上記の範囲以外の場合には、目的とする特性を得ることが難しい。ここで、前記3成分のうちポリアミン系樹脂と水溶性マグネシウム塩の2成分のみを用いたのでは、耐湿性、耐水性が満足できるレベルには至らない。また同様に、水溶性マグネシウム塩とN-ビニルアクリルアミジン系共重合体の2成分のみを用いたのでは耐光性が満足するレベルには至らない。そこで、本発明の効果（良好な耐光性、耐湿性、耐水性の実現）を達成するためには、水溶性マグネシウム塩、N-ビニルアクリルアミジン系共重合体、ポリアミン系樹脂の3成分をインク受容層中に含有させることが必須である。

【0025】本発明に係る記録媒体における基材としては、従来公知の基材、例えば、紙、合成紙、プラスチックフィルム等が使用することができ、特に、秤量が50～250g/m²で、ステキヒトサイズ度が90～100秒の紙が好適である。基材としての紙は、繊維状物質、および必要により填料を含有するシートであり、従来公知の酸性抄

紙法や中性抄紙法により適切なサイズ剤により上記の範囲内に抄紙されたものはいずれも使用できる。上記の紙を構成する繊維状物質は、LBKP及びNBKPに代表される木材パルプを主体とするが、必要により各種の合成繊維やガラス繊維等を混合しても良い。また、古紙パルプを配合した再生紙も使用できる。基材としてのプラスチックフィルムは、透明、不透明のいずれでも従来公知の基材が使用される。その素材としては、従来公知の素材である、ポリエステル系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、セロハン、セルロイド等が用いられる。

【0026】インク受容層は、インク吸収性をより向上させるための公知の無機質充填材を、バインダーとして作用する樹脂を適当な溶剤に溶解させたバインダー樹脂溶液中に分散させ、上記の水溶性マグネシウム塩とアクリル系共重合体とポリアミン樹脂とを添加し、さらに必要に応じて、染料固着剤（耐水化剤）、蛍光増白剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防黴剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を混合した塗工液を調整し、該塗工液を公知の塗工法により、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の基材上に塗工し、速やかに乾燥させることにより形成される。

【0027】インク受容層のインク吸収性をより向上させるための無機質充填材としては、アルミナ、シリカ、クレイ、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、サテンホワイト等が使用される。

【0028】塗工液に使用されるバインダーとしては、以下のような天然樹脂、合成樹脂が使用される。即ち、ポリビニルアルコール、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、澱粉、カオチン澱粉、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、四塩化ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジウムハライド、メラミン樹脂、ポリウレタン、カルボキシメチルセルロース、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ、RBSラテックス、NBRラテックス、ポリビニルホルマール、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の合成樹脂が使用される。

【0029】上記の塗工法としては、ロールコーティング法、エアナイフコーティング法、ロッドバーコーティング法、グラビアコーティング法、コンマコーティング法、ダイコーティング法等の公知の方法が挙げられる。

【0030】紫外線吸収層を設ける場合には、上記のバインダーとして使用の樹脂と同種の樹脂を適当な溶剤に溶解又は分散させ、これに下記の公知の紫外線吸収剤を添加して、得た紫外線吸収層形成液を、上記公知の塗工

法で上記のインク受容層上に塗工し、乾燥させることにより形成される。

【0031】公知の紫外線吸収剤としては、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤が使用される。

【0032】光沢層を設ける場合には、上記のバインダーとして使用の樹脂と同種の樹脂を適当な溶剤に溶解又は分散させ、これに下記の合成シリカ、コロイダルシリカ、下記のカチオン性高分子電解質等を添加して得た光沢層形成液を、上記公知の塗工法で上記のインク受容層上若しくは紫外線吸収層上に塗工し、塗工層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面に圧接して乾燥させることにより形成される。

【0033】合成シリカとしては、一般に、非晶質シリカ、無定形シリカ、無水珪酸、含水珪酸、微粉末シリカ、あるいはホワイトカーボン等と呼ばれる珪酸類等がある。また、カチオン性高分子電解質としては、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムハライド、ポリジアクリルジメチルアンモニウムハライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリエチレンイミン、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロロヒドリン変性ポリアルキルアミン、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリアミン、ポリエチレンイミン第四級アンモニウム塩類等がある。

【0034】

【実施例】次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明するが、それに先立って、本発明および比較例のインク受容層に含有させる「N-ビニルアクリルアミジン系共重合体」、「ポリアミン系樹脂」の合成例を示す。

【0035】(1) N-ビニルアクリルアミジン系共重合体の合成例

(合成例1～3、比較合成例1) 攪拌機、アルゴンガス導入管、環流装置を備えた反応用フラスコに表1に示す組成でモノマー10g、イオン交換水67gを仕込み、アルゴンガス気流中、70℃に昇温後30分間保持した後、2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩の10%水溶液0.10gを添加し、攪拌下70℃に4時間保持し、溶液中に重合体の析出した反応溶液を得た。この際、重合度調整のため、連鎖移動剤として2-メルカプトエタノールを添加した。(単量体に対して、合成例1では0.8wt%、合成例2では0.2wt%、合成例3では0.05wt%、比較合成例1では0.2wt%添加した。)

重合後、反応溶液中のホルミル基に対して表1に示す当量の塩酸を添加して攪拌しながら、85℃に4時間保持して重合体をアミジン化した。得られた重合体溶液にアセトンを添加することによって目的とする共重合体を析出させ、脱溶媒・乾燥をして、本発明で用いる添加剤とした。

【0036】なお、上記合成例において、一般に、置換アミノ基に対する強酸の当量比が大きい程アミジン化が進行しやすいことが知られている。本発明で使用する「N-ビニルアクリルアミジン系共重合体の合成例1〜3」では、アミジン基への変換効率をなるべく高くし、反応残留物をなるべく抑えるように当量比1.4(表1の「HCl(当量)」欄参照)で実施した。

【0037】

【表1】

	仕込み単量体(モル%)			共重合体 繰り返し単位(モル%)				
	AN ¹⁾	NVF ²⁾	HCl ³⁾ (当量)	式(1) ⁴⁾	式(2) ⁵⁾	式(3) ⁶⁾	式(4) ⁷⁾	式(5) ⁸⁾
合成例①	50	50	1.4	52	5	13	15	5
合成例②	50	50	1.4	53	10	10	12	5
合成例③	50	50	1.4	50	9	18	10	3
比較合成例①	0	100	1.0	0	55	0	45	0

- 1) AN: アクリロニトリル
2) NVF: N-ビニルホルムアミド
3) HCl: NVFに対する塩酸の当量
4) R¹: H
5) R¹: H, R²: H
6) R¹: H
7) R¹: H
8) R¹: H, R²: -COOH

【0038】なお、合成した共重合体の組成は、¹³C核磁気共鳴スペクトルならびに赤外線吸収スペクトルの各モノマー単位に対応した吸収スペクトルの各積分値より帰属することにより確認した。

【0039】(2) ポリアミン系樹脂(2級アミン・エピハロヒドリン重合体)の合成例

(合成例4) 前記合成例に用いた反応装置と同様のものにジメチルアミンの50%水溶液100gを仕込み30℃に保持しながらエピクロヒドリン 130gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、直ちに温度を75℃とし、5時間攪拌を続けた。室温に冷却した後、水を65g加えて反応を終了した。本発明においては、この反応溶液を固形分30%に調整し、添加剤として使用した。

【0040】(3) ポリアミン系樹脂(ハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム重合体)の合成例(合成例(実施例1))

- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製: ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA
クラレ社製: クラレボパール PVA-117 25重量%
- ・ 水溶性マグネシウム塩 塩化マグネシウム・6水和物
富田製薬社製: 塩化マグネシウムS 7.5重量%
- ・ N-ビニルアクリルアミジン共重合体
合成例1の添加剤 7.5重量%
- ・ ポリアミン系樹脂(2級アミン・エピハロヒドリン重合体)
合成例4の添加剤 15重量%

【0044】

(実施例2)

- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製: ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA

5)

前記合成例に使用したのと同じ反応装置を用いて、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド30%水溶液 400gを仕込み、75℃に昇温しながらアルゴンガスを導入した。次にジメチルジアリルアンモニウムクロライドに対し7.0重量%の2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩10.0gを重合開始剤として添加し、反応温度を50〜70℃に保ちながら一昼夜攪拌することによって反応を促進させた。そして反応溶液としてポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド水溶液を得た。本発明においては、この反応溶液を固形分30%に調整し、添加剤として使用した。

【0041】(4) ポリアミン系樹脂(ジアリルアミン・アクリルアミド共重合体)の合成例

(合成例6) 前記合成例に使用したのと同様の反応装置に50%ジアリルアミン塩酸塩水溶液21.0g、50%アクリルアミド水溶液17.0g、イソプロピルアルコール3.9g、イオン交換水86.0gを仕込み、28%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH=7.0に調整した。続いてアルゴンガスで反応機内を置換した後、60℃で2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩0.05gを添加し、一昼夜攪拌して反応を促進させた。本発明においては、この反応溶液を固形分30%に調整し、添加剤として使用した。

【0042】[実施例1〜6, 比較例1〜7] 前記したようにして合成した各種添加剤を使用し、後記に示す固形分組成で、白色顔料としてのシリカ、バインダーとしての完全ケン化PVA、水溶性マグネシウム塩と共に水に溶解もしくは分散させてインク受容層塗工液とし、これら塗工液を秤量90g/m²の上質紙を基材として、その片面にバーコーター法にて塗布、乾燥(120℃、3分)して、乾燥塗布量15g/m²のインク受容層を設けた。以下、各実施例、各比較例のインク受容層塗工液の組成を示し、また、これを表2に示す。

【0043】

クラレ社製：クラレポバール PVA-117	25重量%
・水溶性マグネシウム塩 塩化マグネシウム・6水和物	
富田製薬社製：塩化マグネシウムS	7.5重量%
・N-ビニルアクリルアミジン共重合体	
合成例1の添加剤	7.5重量%
・ポリアミン系樹脂（ハロゲン化ジアルキルジアリルアンモニウム重合体）	
合成例5の添加剤	15重量%

【0045】

（実施例3）

・白色顔料 シリカ	
トクヤマ社製：ファインシール X-37B	45重量%
・バインダー樹脂 完全ケン化PVA	
クラレ社製：クラレポバール PVA-117	25重量%
・水溶性マグネシウム塩 塩化マグネシウム・6水和物	
富田製薬社製：塩化マグネシウムS	7.5重量%
・N-ビニルアクリルアミジン共重合体	
合成例1の添加剤	7.5重量%
・ポリアミン系樹脂（ジアリルアミン・アクリルアミド共重合体）	
合成例6の添加剤	15重量%

【0046】

（実施例4）

・白色顔料 シリカ	
トクヤマ社製：ファインシール X-37B	45重量%
・バインダー樹脂 完全ケン化PVA	
クラレ社製：クラレポバール PVA-117	25重量%
・水溶性マグネシウム塩 硫酸マグネシウム・7水和物	
富田製薬社製：硫酸マグネシウム	8重量%
・N-ビニルアクリルアミジン共重合体	
合成例1の添加剤	7重量%
・ポリアミン系樹脂（2級アミン・エピハロヒドリン重合体）	
合成例6の添加剤	15重量%

【0047】

（実施例5）

・白色顔料 シリカ	
トクヤマ社製：ファインシール X-37B	45重量%
・バインダー樹脂 完全ケン化PVA	
クラレ社製：クラレポバール PVA-117	25重量%
・水溶性マグネシウム塩 チオシアン酸マグネシウム・4水和物	7重量%
・N-ビニルアクリルアミジン共重合体	
合成例1の添加剤	15重量%
・ポリアミン系樹脂（2級アミン・エピハロヒドリン重合体）	
合成例6の添加剤	8重量%

【0048】

（実施例6）

・白色顔料 シリカ	
トクヤマ社製：ファインシール X-37B	45重量%
・バインダー樹脂 完全ケン化PVA	
クラレ社製：クラレポバール PVA-117	25重量%
・水溶性マグネシウム塩 酢酸マグネシウム・4水和物	
和光製薬工業社製：酢酸マグネシウム・4水和物	8重量%

- ・ N-ビニルアクリルアミジン共重合体
合成例1の添加剤 10重量%
- ・ ポリアミン系樹脂 (2級アミン・エビハロヒドリン重合体)
合成例6の添加剤 12重量%

【0049】

- (比較例1)
- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製：ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA
クラレ社製：クラレポバール PVA-117 25重量%
- ・ N-ビニルアクリルアミジン共重合体
比較合成例1の添加剤 15重量%
- ・ ポリアミン系樹脂 (2級アミン・エビハロヒドリン重合体)
合成例4の添加剤 15重量%

【0050】

- (比較例2)
- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製：ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA
クラレ社製：クラレポバール PVA-117 25重量%
- ・ 水溶性マグネシウム塩 塩化マグネシウム・6水和物
富田製薬社製：塩化マグネシウムS 15重量%
- ・ ポリアミン系樹脂 (2級アミン・エビハロヒドリン重合体)
合成例4の添加剤 15重量%

【0051】

- (比較例3)
- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製：ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA
クラレ社製：クラレポバール PVA-117 25重量%
- ・ 水溶性マグネシウム塩 塩化マグネシウム・6水和物
富田製薬社製：塩化マグネシウムS 15重量%
- ・ N-ビニルアクリルアミジン共重合体
合成例1の添加剤 15重量%

【0052】

- (比較例4)
- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製：ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA
クラレ社製：クラレポバール PVA-117 25重量%
- ・ 水溶性マグネシウム塩 塩化マグネシウム・6水和物
富田製薬社製：塩化マグネシウムS 30重量%

【0053】

- (比較例5)
- ・ 白色顔料 シリカ
トクヤマ社製：ファインシール X-37B 45重量%
- ・ バインダー樹脂 完全ケン化PVA
クラレ社製：クラレポバール PVA-117 25重量%
- ・ N-ビニルアクリルアミジン共重合体
合成例1の添加剤 30重量%

【0054】

(比較例6)

・白色顔料 シリカ

トクヤマ社製：ファインシール X-37B

45重量%

・バインダー樹脂 完全ケン化PVA

クラレ社製：クラレポバール PVA-117

25重量%

・ポリアミン系樹脂(2級アミン・エビハロヒドリン重合体)

合成例4の添加剤

30重量%

【0055】

(比較例7)

・白色顔料 シリカ

トクヤマ社製：ファインシール X-37B

60重量%

・バインダー樹脂 完全ケン化PVA

クラレ社製：クラレポバール PVA-117

40重量%

【0056】

【表2】

表2

	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
シリカ (X-37B)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	60
バインダー (PVA-117)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	40
Hg ₂ Cl ₂ ・6H ₂ O	7.5	7.5	7.5	—	—	—	—	15	15	30	—	—	—
Hg ₂ SO ₄ ・7H ₂ O	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg(SCN) ₂ ・4H ₂ O	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—
H-E-2793872 カ共重合体	合成例①	7.5	7.5	7.5	7	15	10	—	—	15	—	30	—
	比較例①	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
ポリアミン 系樹脂	合成例④	15	—	—	—	—	15	15	—	—	—	30	—
	合成例⑤	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成例⑥	—	—	15	15	6	12	—	—	—	—	—	—

【0057】前記の実施例1～6及び比較例1～7の評価は、下記に示す方法により行い、その結果を表3に示す。

1. 印字濃度

○印字濃度評価用試験片印字

実施例および比較例で作成した記録媒体に、インクジェットプリンタPM-750C(セイコーエプソン株式会社製)を用い、マゼンタ、イエロー、シアンの色インクにより、反射濃度が最大になるように、1cm²大に塗りつぶし印字を行なって試験片を作成した。

○印字濃度試験

① キセノンウェザオメーター(ATLAS ELECTRIC DEVICES CO.)で、340nmの放射照度0.25W/m²、ブラックパネル温度63℃、相対湿度50%、チャンバー内温度40℃の条件で100時間試験片を曝露。

② 印字濃度試験の試験片の曝露前後の反射濃度を、分光光度計 GRETAG SPM50 (GRETAG社)を用いて、光源D50、光線フィルタなし、白色標準絶対白、濃度標準DIN NB、視野角2°の条件で測色し、次の基準に従って判定。

A : 反射濃度 1.8以上

B : 反射濃度 1.5～1.8

C : 反射濃度 1.3～1.5

NG: 反射濃度 1.3未満

【0058】2. 耐光性

○耐光性評価用試験片印字

実施例および比較例で作成した記録媒体に、インクジェットプリンタPM-750C(セイコーエプソン株式会社製)を用い、マゼンタインクにより画像を形成し、試験片を作成した。形成した画像は、反射濃度が1.0になるように1cm²大に塗りつぶしたものである。

○耐光性試験1

① キセノンウェザオメーター(ATLAS ELECTRIC DEVICES CO.)で、340nmの放射照度0.25W/m²、ブラックパネル温度63℃、相対湿度50%、チャンバー内温度40℃の条件で100時間試験片を曝露。

② 耐光性試験の試験片の曝露前後の反射濃度を、分光光度計 GRETAG SPM50 (GRETAG社)を用いて、光源D50、光線フィルタなし、白色標準絶対白、濃度標準DIN NB、視野角2°の条件で調査し、初期濃度に対する曝露後濃度の割合を求め、その値を濃度残存率として次の基準に従って判定。

A : 濃度残存率80%以上

B : 濃度残存率70～80%(許容範囲)

C : 濃度残存率70%未満

○耐光性試験2

蛍光灯加速試験 (ATLAS社 HPUV) を使用し、試験片に約 6 W/m^2 (300nm~400nmの紫外線波長域) で 100時間、白色蛍光灯のみの照射による暴露試験をおこなう。評価方法、評価基準は、上記耐光性試験1の②と同じ。

【0059】3. 耐湿性

○耐湿性評価用試験片印字

実施例および比較例で作成した記録媒体に、インクジェットプリンタPM-750C (セイコーエプソン株式会社製) を用い、反射濃度が1.0になるように、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各色インクにより 1 cm^2 大に塗りつぶして試験片を作成した。

○耐湿性試験

40℃、85%RHの環境に、試験片を暴露し、インクのにじみを目視により評価し、次の基準に従って判定。

A : にじみなし

B : 若干にじみはあるが、エッジははっきりしている。

NG: にじみでエッジが判別できない。

【0060】4. 耐水性

○耐水性評価用試験片印字

実施例および比較例で作成した記録媒体に、インクジェットプリンタPM-750C (セイコーエプソン株式会社製) を用い、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各色インクにより30ポイントの文字を印字して試験片を作成した。

○耐水性試験

試験片に 0.1g の水道水を滴下し、乾燥するまで常温常湿環境下で放置。にじみの度合いを目視にて観察し、次の基準に従って判定。

A : にじみなし

B : にじみはあるが文字は判読できる

NG: にじみで文字の判読ができない

【0061】

【表3】

表3

	実 施 例						比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
反射濃度	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C	C	NG
耐光性1	A	A	A	A	A	A	C	B	C	C	C	C	C
耐光性2	A	A	A	A	A	A	C	B	C	C	C	C	C
耐湿性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	NG	B	B	NG
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	NG	B	B	NG

【0062】上記の試験結果から、本発明の実施例は、いずれも比較例に比して印字濃度が高く、耐光性において優れた効果が奏されているばかりでなく、耐湿性、耐水性においても改善されていることが明かである。

【0063】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、インク受容層に水溶性マグネシウム塩と特定のアクリル系共重合体とポリアミン樹脂との3成分を含有せしめることにより、印字濃度が高く、優れた耐光性、耐湿性、耐水性を有する記録媒体、特に、インクジェット記録方法に好適な記録媒体を提供することができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 大西 弘幸
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 杉山 淳
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 石川 貴之
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所洋紙事業部内

(72)発明者 久保田 展弘
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所洋紙事業部内

(72)発明者 吉本 武史
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所洋紙事業部内

(72)発明者 岩本 清志
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所洋紙事業部内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06
2H086 BA15 BA32 BA34 BA37 BA38
4D075 CA35 CA40 DC28 EA33 EB32